Ueber die Einwirkung

von

Phenylisocyanat und Phenylsenföl

auf

β-Säurehydrazide und Hydrazone.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt

von

Theodor Vahle

Apotheker

aus Gronau (Westfalen).

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1893.

Referent: Prof. Dr. **Michaelis.**

Dem Andenken

seines verstorbenen Vaters

Dr. med. Bernard Vahle

weil. pract. Arzt zu Gronau i. W.

und

seiner theuren Mutter

in

Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Einleitung.

Zu den reactionsfähigsten Körpern der organischen Chemie gehören das Phenylisocyanat und die entsprechende Schwefelverbindung, das Phenylsenföl. Die erstgenannte Verbindung wurde 1849 von A. W. von Hofmann bei der Destillation von Melanoximid[1] entdeckt. Hofmann beobachtete nämlich, dass bei dieser Operation eine starke Gasentwicklung, worin CO vorherrsche, stattfand, dass ferner eine Flüssigkeit überdestillirte von lichtgelber Farbe und unangenehmem Geruch, deren Dampf die Augen in unwiderstehlicher Weise zu Thränen reizte. Der genannte Forscher erwähnt auch gleichzeitig die Eigenschaft dieses Körpers, mit Anilin, Cumidin und Toluidin krystallinische Verbindungen einzugehen, — ferner die Fähigkeit, sich mit Methyl-, Aethyl- und Amylalkohol zu vereinigen, um die Phenylurethane der Methyl-, Aethyl- oder Amylreihe zu bilden.

Bei seinen weiteren Untersuchungen fand Hofmann noch andere Methoden zur Darstellung des Phenylisocyanats, und zwar erhielt er diese Verbindung einerseits aus Oxanilid[2], als er dieses allein für sich, sowie auch mit Phosphorsäureanhydrid[3] destillirte, andererseits bei der Destillation von Carbanilid mit P_2O_5.

Zur Darstellung grösserer Mengen Phenylisocyanat

[1] Annal. d. Chem. u. Pharm. 74. 9.

[2] Ber. 4. 249.

[3] Annal. d. Chem. u. Pharm. 74. 33.

unterwarf er Phenylurethan[1] und Phosphorsäureanhydrid der Destillation:

$$C{=}O \begin{cases} NH\,C_6H_5 \\ O\,C_2H_5 \end{cases} = CON\,C_6H_5 + C_2H_5\,OH.$$

Diese Methoden waren aber alle mehr oder weniger umständlich, und es ist deshalb leicht erklärlich, dass ausser den sehr interessanten Versuchen Hofmann's nicht sehr viele Untersuchungen mit dem Phenylisocyanat ausgeführt wurden.

W. Hentschel war es im Jahre 1884 vorbehalten, ein Verfahren zur Darstellung grösserer Mengen von Phenylisocyanat aufzufinden; derselbe versuchte nämlich, durch Einwirkung von Phosgen[2] auf Anilin zu diesem Körper zu gelangen. Es ergab sich, dass durch Einwirkung dieser Substanzen auf einander zunächst Carbanilid entstand und dieses beim Erhitzen bis zum Schmelzen im langsamen Strom von Phosgen in Phenylisocyanat überging. Der Vorgang wird durch folgendes Schema veranschaulicht:

I. $2\,C_6H_5\,NH_2 + CO\,Cl_2 = CO\,(NH\,C_6H_5)_2 + 2\,H\,Cl.$

II. $CO\,(NH\,C_6H_5)_2 + CO\,Cl_2 = 2\,CO\,NC_6H_5 + 2\,H\,Cl.$

Jedoch wurde auch diese Methode durch eine weit einfachere ersetzt, indem Hentschel[3] Phosgen auf geschmolzenes, salzsaures Anilin einwirken liess. Er erhielt hierbei ein wasserklares Oel, welches den von A. W. von Hofmann angegebenen constanten Siedepunkt von 163° zeigte. Dieses Verfahren wurde der chemischen Fabrik vorm. Hofmann & Schötensack in Ludwigshafen patentirt und das Phenylisocyanat zwecks weiterer Untersuchung an die chemischen Laboratorien abgegeben. Es fanden nun weitgehende Untersuchungen statt.

Durch die Versuche von Hofmann[4] wurde

[1] Ber. 3. 655.

[2] Ber. 17. 1284.

[3] Ber. 17. 1284.

[4] Ber. 18. 746a. Hofmann: „Ueber die Umwandlung des Phenylisocyanat in Phenylcyanurat".

festgestellt, dass Phenylisocyanat im Stande ist, durch eine Spur Triäthylphosphin in Diphenyldiisocyanat, durch Kaliumacetat in Triphenylcyanurat überzugehen.

Tesmer[1] stellte fest, dass polyhydrische Alkohole, wie Glycerin, Mannit, Dulcit, Quercit sich mit Phenylisocyanat durch Addition vereinigen, um die betreffenden Ester zu bilden. So verbindet sich 1 Mol. Glycerin mit 3 Mol. Phenylisocyanat zu Phenylcarbaminsäureglycerinester nach folgender Gleichung:

$$\begin{array}{rcl} OH & CO\,NC_6H_5 & O\,CO\,NH\,C_6H_5 \\ C_3H_5\,OH + & CO\,NC_6H_5 = & C_3H_5 - O\,CO\,NH\,C_6H_5 \\ OH & CO\,NC_6H_5 & O\,CO\,NH\,C_6H_5. \end{array}$$

Leukart[2] fand, dass Phenylisocyanat mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, z. B. Benzol, bei Gegenwart von Aluminiumchlorid sehr leicht in Reaction tritt. Es soll jedoch hier nicht directe Addition ohne Weiteres stattfinden, sondern die Einwirkung folgendermassen verlaufen:

$$\text{I. } C_6H_5\,N\,CO + H\,Cl = CO < \begin{matrix} NH\,C_6H_5 \\ Cl. \end{matrix}$$

$$\text{II. } \begin{matrix} NH\,C_6H_5 \\ CO \\ Cl \end{matrix} + C_6H_6 = \begin{matrix} NH\,C_6H_5 \\ CO \\ C_6H_5 \end{matrix} + H\,Cl.$$

Der so erhaltene Körper stimmte vollständig nach Verhalten und Eigenschaften mit Benzanilid überein.

Gattermann[3] constatirte, dass Phenylisocyanat mit substituirten Aminen reagirte, jedoch waren die erhaltenen Verbindungen nicht sehr beständig.

Ausserdem wurde von Letzterem und Canzler[4] nach einer neuen Methode, nämlich durch Einwirkung von Kaliumcyanat auf eine Lösung von schwefelsaurem Diazobenzol, unter Zusatz von Kupferpulver, Phenylisocyanat

[1] Ber. 18. 968. Tesmer: „Ueber die Einwirkung der Polyalkohole auf Phenylisocyanat".

[2] Ber. 18. 873. Leukart: „Ueber die Reaction der aromatischen Cyanate.

[3] Ber. 19. 1693 a. Gattermann: „Ueber die Einwirkung von halogen substituirten Aminen.

[4] Ber. 23. 1218.

dargestellt; eine Methode, welche nach den Angaben der Erfinder es ermöglicht, in kürzerer Zeit aus Materialien, welche leichter zugänglich und der Gesundheit nicht so gefährlich seien, wie Phosgen, Phenylisocyanat darzustellen.

Von Michael und Pallmer[1] wurde diese Verbindung durch Erhitzen mit Phosphorpentasulfid auf 160° am Rückflusskühler in die entsprechende Schwefelverbindung, in das Phenylsenföl, übergeführt.

Das Phenylsenföl wurde ebenfalls von A. W. von Hofmann[2] entdeckt, indem derselbe aus Anilin und Schwefelkohlenstoff das Sulfocarbanilid gewann:

$$CS_2 + 2\,C_6H_5NH_2 = CS(NHC_6H_5)_2 + H_2S$$

und diesen Körper durch Destillation mit Phosphorpentoxyd spaltete:

$$CS(NHC_6H_5)_2 = C_6H_5NH_2 + CSNC_6H_5.$$

Eine weitere Methode zur Darstellung wurde von Weith[3] angegeben durch Erhitzen von Phenylisocyanid und Schwefel:

$$C_6H_5NC + S = C_6H_5NCS.$$

Die Ausbeute liess aber viel zu wünschen übrig Bessere Resultate erzielte derselbe durch Einwirkenlassen von Schwefel auf Phenylisocyanid im Entstehungszustande, d. h. auf ein Gemisch von Anilin, Chloroform und alkoholischem Kali; es entstand dann zwar nicht direct Phenylsenföl, sondern wegen der Anwesenheit des Anilins Sulfocarbanilid; dieser letztere Körper wurde durch Kochen mit concentrirter Salzsäure gespalten.

Dem Phenylsenföl kann nach den Untersuchungen von Weith[4] durch Erhitzen mit CuO der Schwefel entzogen werden; es geht dann in Phenylcarbylamin und durch Umlagerung in Benzonitril über.

Eine andere Darstellungsweise wurde von Rathke[5]

[1] Americain. chemic. journ. 6. 258.

[2] Jahresberichte der Chemie und Physik 1858. 349.

[3] Ber. 6. 210. 211.

[4] Ber. 6. 210. 211.

[5] Ber. 3. 861.

gefunden, indem er Anilin auf das von ihm zuerst erhaltene Thiocarbonylchlorid einwirken liess, nach folgender Gleichung:

$$CS\,Cl_2 + NH_2\,C_6\,H_5 = CS\,NC_6\,H_5 + 2\,H\,Cl.$$

Thiocarbonylchlorid ist zur Darstellung solcher Senföle geeignet, die sonst garnicht oder nur sehr schwer erhalten werden können.

Das Phenylsenföl ist sehr reactionsfähig.

Dasselbe bildet sehr leicht mit Triäthylphosphin, welches in sehr vielem Aether gelöst ist, ein Additionsproduct, welches der Entdecker A. W. von Hofmann[1] als tetrasubstituirten Harnstoff, in welchem die Hälfte des Stickstoffs durch Phosphor ersetzt ist, charakterisirte, z. B.:

$$C = \begin{cases} N\,(C_6\,H_5)\,C_2\,H_5 \\ S \\ P\,(C_2\,H_5)_2. \end{cases}$$

Durch Erhitzen von wasserfreien Alkoholen mit Phenylsenföl im geschlossenen Rohr entstehen die Thiourethane.

Das Phenylisocyanat, sowie auch das Phenylsenföl haben beide die Eigenschaft, sich mit Ammoniak oder substituirtem Ammoniak leicht zu Harnstoff resp. Thioharnstoff zu verbinden.

So erhielt Gebhardt[2] aus Methylanilin und Phenylsenföl den Methyldiphenylsulfoharnstoff, sowie den Aethyldiphenylsulfoharnstoff aus Aethylanilin und Phenylsenföl.

Mit noch grösserer Leichtigkeit erhielt derselbe durch Einwirkung von Phenylisocyanat auf Methylanilin den Methyldiphenylharnstoff, sowie durch Einwirkung von Aethylanilin und Phenylisocyanat den Aethyldiphenylharnstoff.

Nicht nur Anilin allein, auch Phenylhydrazin bildet mit Phenylisocyanat und Phenylsenföl schöne krystallinische

---

[1] Annal. d. Chem. u. Pharm. Spl. I. 46.

[2] Ber. 17. 2088. „Zur Geschichte der sekundären Amine“ von Gebhardt.

Verbindungen, welche mit dem Namen Semicarbazide resp. Sulfosemicarbazide bezeichnet werden.

So erhielt Fischer[1] aus Phenylsenföl und Phenylhydrazin das Diphenylsulfosemicarbazid, andererseits Kühn[2] aus Phenylisocyanat und Phenylhydrazin das Diphenylsemicarbazid.

Die Derivate des Phenylhydrazins zeigen ebenfalls diese Reactionsfähigkeit. Emil Fischer[3] gewann beim Vermischen von einem Moleküle Methylphenylhydrazin und einem Moleküle Phenylsenföl das Methyldiphenylthiosemicarbazid und aus Phenylhydrazin[4] und Aethylisocyanat das Aethylphenylsemicarbazid.

Michaelis und Philips[5] erhielten durch Erwärmen von Phenylsenföl mit Aethyl-, Isopropyl-, Isobutyl-, Isoamyl- und mit Benzylphenylhydrazin in alkoholischer Lösung die entsprechenden Sulfosemicarbazide, die sich zum Theil durch grosses Krystallisationsvermögen auszeichneten, so dass dieselben in messbaren Krystallen erhalten werden konnten.

A. Michaelis[6] und Schmidt gewannen aus schwefelsaurem α-Benzoylphenylhydrazin und Kaliumcyanat das Benzoylphenylsemicarbazid, ferner aus α-Benzoylphenylhydrazin und Phenylsenföl das Diphenylbenzoylthiosemicarbazid, welch letzteres sich durch seine Schwerlöslichkeit auszeichnet.

Mit einem secundären Dihydrazid, dem Aethylenphenylhydrazin

$$C_2 H_4 \begin{matrix} NC_6 H_5 NH_2 \\ NC_6 H_5 NH_2 \end{matrix}$$

[1] Annalen der Chemie u. Pharm. 190. 122.
[2] Ber. 17. 2882 β.
[3] Annalen d. Chem. u. Pharm. 190 p. 166.
[4] Annalen d. Chem. u. Pharm. 190 p. 109.
[5] Annalen der Chemie u. Pharm. 252 p. 273, 280, 284, 285, 289.
[6] Annalen d. Chem. u. Pharm. 252 pag. 316 u. 317.

erhielten Michaelis[1] und Burchard je nach der Menge des angewandten Phenylsenföls zwei Sulfosemicarbazide, nämlich entweder die Verbindung:

$$C_2H_4 \begin{cases} NC_6H_5\,NH\,CS\,NH\,C_6H_5 \\ NC_6H_5\,NH_2 \end{cases}$$

Aethylentriphenylmonosulfosemicarbazid oder

$$C_2H_4 \begin{cases} NC_6H_5\,NH\,CS\,NH\,C_6H_5 \\ NC_6H_5\,NH\,CS\,NH\,C_6H_5 \end{cases}$$

Aethylentetraphenyldisulfosemicarbazid.

Diese Versuche waren aber nur bei unsymmetrischen Hydrazinen angestellt, welche mehr oder weniger basischen Charakter haben. Einen gleichen Charakter haben auch die gebildeten Semicarbazide, weil einige von ihnen Salze, wenn auch unbeständiger Natur, zu bilden vermögen: so z. B. verbindet sich das Aethylphenylsemicarbazid[2] mit Salzsäure zu einem unbeständigen Salze. Auch schon die Eigenschaft, dass manche dieser Semicarbazide im Stande sind, Nitrosoderivate zu bilden, ist ein Beweis, dass basischer Charakter vorhanden.

Da nun die symmetrischen β Säurehydrazide eher schwach saure, als basische Eigenschaften haben, so war es interessant, das Verhalten dieser Körper gegen Phenylisocyanat und Phenylsenföl kennen zu lernen.

Bereits durch die Untersuchungen von Kühn[3] war festgestellt worden, dass Phenylisocyanat mit Aniliden krystallinische Verbindungen zu bilden im Stande war. So stellte derselbe aus Acetanilid den Diphenylacetylharnstoff dar nach folgendem Schema:

$$C_6H_5\,N\,CO + C_6H_5\,NH\,C_2H_3\,O = C \begin{cases} =O \\ NH\,C_6H_5 \\ N\,(C_2H_3\,O)\,C_6H_5. \end{cases}$$

Der letztere Körper war auch schon von Mac Creath[4] durch Erhitzen von Diphenylguanidin mit Essigsäure-

[1] Annalen d. Chem. u. Pharm. 254. 126.
[2] Annalen d. Chem. u. Pharm. 190. 109.
[3] Ber. 8. 861.
[4] Ber. 8, 1181.

anhydrid auf 150° erhalten worden; bei dieser Reaction bildet sich als Nebenproduct Acetamid. Der Vorgang lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$NH=C(NHC_6H_5)_2 + (C_2H_3O)_2O=C=O \rightarrow \begin{matrix} NHC_6H_5 \\ N(C_2H_3O)C_6H_5 \end{matrix} + (C_2H_3O)NH_2.$$

Diese Reaction findet aber nicht bei allen Aniliden statt. Als Kühn[1] Benzanilid mit Phenylisocyanat im geschlossenen Rohr vier Stunden auf 180° — 200° erhitzte, fand beim Oeffnen des Rohres eine Entwickelung von CO_2 statt, und es wurde eine geruchlose, krystallinische Masse erhalten, welche nach dem Umkrystallisiren als Benzenyldiphenylamidin durch die Analysen charakterisirt wurde.

$$C_6H_5CO\cdots\cdots CO\,NC_6H_5 = C_6H_5C \begin{matrix} NC_6H_5 \\ NHC_6H_5 \end{matrix} + CO_2$$
$$NHC_6H_5$$

Beim Erhitzen von Formanilid[2] mit Phenylisocyanat im geschlossenen Rohr — drei bis vier Stunden lang auf 180° — fand wiederum eine andere Reaction statt; es war nämlich eine Zersetzung des Formanilids eingetreten in Phenylcarbylamin und H_2O, welch letzteres sich im statu nascendi mit Carbanil zu Diphenylharnstoff verbindet.

Auch mit β-Säurehydraziden sind nach dieser Richtung hin einige Versuche gemacht. So stellten Michaelis[3] und Burmeister durch Zusammenbringen von Malonsäureesterphenylhydrazid und Phenylsenföl bei gewöhnlicher Temperatur das Malonsäureesterdiphenylthiosemicarbazid:

[1] Ber. 18, 1476a.
[2] Ber. 18, 1476a.
[3] Ber. 24, 1800a.

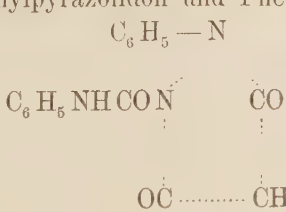
$COOC_2H_5$
|
CH_2
|
$CONHNC_6H_5$
|
$CSNHC_6H_5$

dar. Ferner erhielten dieselben aus Phenylisocyanat und Malonsäureesterphenylhydrazid das Malonsäureesterdiphenylsemicarbazid,

$COOC_2H_5$
|
CH_2
|
$CONHN - C_6H_5$
|
$CONHC_6H_5$,

indem sie das Hydrazid in Aether lösten, Phenylisocyanat zusetzten und längere Zeit stehen liessen. Nach einiger Zeit schied sich das gesuchte Malonsäureesterdiphenylsemicarbazid in kleinen Krystallen aus.

Nicht nur mit Malonsäureesterphenylhydrazid allein, sondern auch mit dem Verseifungsproduct desselben, dem Phenylpyrazolidon wurden von Michaelis und Burmeister Versuche zur Vereinigung desselben mit Phenylisocyanat angestellt. Durch directe Einwirkung des letzteren auf Phenylpyrazolidon gelangten dieselben zu einem Körper, welcher trotz häufigen Umkrystallisirens keinen constanten Schmelzpunkt zeigte. Es wurde deshalb das Additionsproduct von Phenylisocyanat mit Malonsäureesterphenylhydrazid mit alkoholischer Kalilösung behandelt und die Lösung durch verdünnte Salzsäure gefällt. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wurden warzenförmig gruppirte Nadeln erhalten, welche sich bei der Analyse als ein Additionsproduct von Phenylpyrazolidon und Phenylisocyanat



ergaben.

Sehr leicht verbindet sich nach den Untersuchungen von Michaelis und Lampe[1] Phenylpyrazolidin mit Phenylisocyanat und Phenylsenföl. Wird Phenylpyrazolidin mit etwas mehr als der berechneten Menge Carbanil versetzt, so findet unter starker Erwärmung sofort Reaction statt. Durch Umkrystallisiren wurde ein Körper erhalten, der durch Analysen als Diphenylpyrazolidinsemicarbazid

charakterisirt wurde. Wird zu einer alkoholischen Lösung von Phenylpyrazolidin die berechnete Menge Phenylsenföl zugesetzt, so erstarrt das Ganze beim Schütteln zu einem Brei von Krystallen, welche, gereinigt, sich als Diphenylpyrazolidinsulfosemicarbazid

erwiesen.

Auf Anregung des Herrn Professor Dr. Michaelis habe ich mir die Aufgabe gestellt, das Verhalten von Phenylsenföl und Phenylisocyanat gegen einige β-Säurehydrazide näher zu studiren, woran sich entsprechende Versuche mit einigen Hydrazonen anschlossen.

Meine Untersuchungen führten zu dem Resultate, dass sich die Hydrazide der meisten Säuren, wie z. B. Essigsäure, Ameisensäure, Buttersäure, Zimmtsäure, Benzoesäure, Phenylessigsäure mit den genannten Körpern zu Semicarbaziden oder Sulfosemicarbaziden vereinigen, während die Hydrazide der mehrbasischen bez. Oxysäuren, wie Oxalsäure, Weinsäure, Aepfelsäure, diese Eigenschaft nicht mehr zeigen. Auch mit Hydrazonen, wie Benzylidenphenylhydrazon und Acetonphenylhydrazon, vereinigt sich das Phenylsenföl leicht zu einem wohl charakterisirten Körper, während mit Phenylisocyanat entsprechende Verbindungen schwieriger zu erhalten waren.

[1] Annal. d. Chem. u. Pharm. 274, 327.

Was die Constitution der erhaltenen Semicarbazide und Sulfosemicarbazide betrifft, so sind hier mehrere Formeln möglich. Es kommt nämlich darauf an, ob der Wasserstoff der Gruppe NHC_6H_5 oder der Wasserstoff der Gruppe NHR_1, wenn R_1 ein einbasisches Säureradical ist, in Reaction getreten ist.

Ist der Wasserstoff der Gruppe NHR_1 in Reaction getreten, so ist folgende Umsetzung möglich:

$$C_6H_5NCS + C_6H_5NHNHR_1 =$$
$$C_6H_5NHN(-R_1)-CSNHC_6H_5 \text{ oder}$$
$$C(-S-R_1)(=N-NHC_6H_5)(-NHC_6H_5).$$

Es läge demnach eine Acetylverbindung des Diphenylsulfosemicarbazid

$$C_6H_5NHNHCSNHC_6H_5$$

vor. Ist der Wasserstoff der Gruppe NHC_6H_5 in Reaction getreten, so würde ein Körper von folgender Constitution gebildet sein:

$$C_6H_5NCS + C_6H_5NHNHR_1 =$$
$$C_6H_5N(-NHR_1)-CSNHC_6H_5 \text{ oder}$$
$$C(-S-C_6H_5)(=N-NHR_1)(-NHC_6H_5).$$

In diesem letzten Falle wären die Verbindungen Derivate eines noch unbekannten Hydrazinsulfoharnstoffs:

$$C(-S-C_6H_5)(=N-NH_2)(-NHC_6H_5).$$

Aus der Thatsache, dass der Wasserstoff des Acetanilids bei der Einwirkung von Phenylisocyanat noch reactionsfähig ist unter Bildung von Diphenylacetylharnstoff, scheint mir die Annahme der letzten Formel wahrscheinlich

zu sein. Um festzustellen, ob sich überhaupt Derivate eines solchen Harnstoffes bilden, wurden die oben erwähnten Versuche durch Einwirkung von Phenylsenföl auf Benzylidenphenylhydrazon und Acetonhydrazon angestellt, weil sich hier nur Derivate eines symmetrischen Hydrazin-Sulfoharnstoffes bilden konnten, da eine etwaige Umlagerung sehr unwahrscheinlich ist.

$$C_6H_5NHN=C<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}+C_6H_5NCS=$$

$$C_6H_5N-N=C<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$
$$|$$
$$CSNHC_6H_5 \text{ oder}$$
$$NHC_6H_5$$
$$C \quad S$$
$$N<\begin{matrix}C_6H_5\\N=C<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\end{matrix}.$$

Wie schon angeführt, konnten in der That solche Verbindungen leicht erhalten werden.

Was die Nomenclatur der Verbindungen anbetrifft, so kann man dieselbe entweder von der Bezeichnung der Muttersubstanz als Diphenylharnstoff bez. Diphenylsulfoharnstoffhydrazin ableiten oder sich auch des Namens Semicarbazid oder Sulfosemicarbazid bedienen. In diesem Falle muss man die Verbindung $C_6H_5NHNHCONHC_6H_5$ von der andern $NH_2NC_6H_5CONHC_6H_5$ durch die Buchstaben α und β, gemäss folgendem Schema, unterscheiden:

$$\begin{matrix}\beta & \alpha\\ NH_2NHCONH_2\end{matrix}$$

α-Diphenylsemicarbazid $NH_2N(C_6H_5)CONHC_6H_5$

β- „ $C_6H_5NHNHCONHC_6H_5$.

Die genauere Beschreibung der Eigenschaften der erhaltenen Semicarbazide erfolgt im experimentellen Theile.

Experimenteller Theil.

I.

Einwirkung von Phenylisocyanat und Phenylsenföl auf β-Säurehydrazide.

Säurehydrazide.

Bringt man Phenylhydrazin mit Säureanhydriden zusammen, so bilden sich Umsetzungsproducte beider Agentien, welche man Hydrazide nennt.

Der Vorgang wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$2\,C_6H_5NHNH_2 + (RCO)_2O = 2\,C_6H_5NHNH(RCO) + H_2O.$$

Die gleichen Verbindungen werden durch Einwirkung von Säurechloriden und Säureestern auf Phenylhydrazin, sowie auch durch längeres Erhitzen von Säureamiden mit Phenylhydrazin bei erhöhter Temperatur, etwa 120^0–130^0, erhalten.

I. $2\,C_6H_5NHNH_2 + RCOCl =$
$C_6H_5NHNHRCO + C_6H_5NHNH_2HCl.$

II. $C_6H_5NHNH_2 + RCOOC_2H_5 =$
$C_6H_5NHNHRCO + C_2H_5OH.$

III. $C_6H_5NHNH_2 + RCONH_2 =$
$C_6H_5NHNHRCO + NH_3.$

Einige Hydrazide können durch Erhitzen der betreffenden Säuren mit Phenylhydrazin auf 130°—140° dargestellt werden. So sind nach den Untersuchungen von Fischer[1] und Bülow Phenylacetylphenylhydrazid, Weinsäurediphenylhydrazid, Aepfelsäurediphenylhydrazid, Schleimsäurediphenylhydrazid gewonnen. Bei diesem Vorgange findet nur eine Abspaltung von H_2O statt nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5NHNH_2 + RCOOH = C_6H_5NHNHRCO + H_2O.$$

Acetylphenylhydrazid und Phenylisocyanat.

Acetylphenylhydrazid wurde nach den Angaben von Fischer[2] aus Essigsäureanhydrid und Phenylhydrazin dargestellt. Beim Vermischen von 10 Gramm Essigsäureanhydrid mit 21 Gramm Phenylhydrazin fand grosse Erwärmung statt. Die Flüssigkeit färbte sich braun und erstarrte beim Erkalten langsam zu einer dunkel gefärbten Krystallmasse. Das Product wurde in heissem Wasser gelöst und von einer kleinen Menge harziger Producte abfiltrirt. Das Acetylphenylhydrazid schied sich beim Erkalten in farblosen Krystallen aus, welche aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Das erhaltene Präparat hatte den von Fischer angegebenen Schmelzpunkt von 128°.

Ich versuchte nun, durch Einwirkung von Phenylisocyanat auf diese Verbindung zu einem Acetyl-α-Diphenylsemicarbazid zu gelangen.

Ein Gramm Acetylphenylhydrazid wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Phenylisocyanat im Reagensglase gemischt und vorsichtig auf Schmelztemperatur so lange erwärmt, bis der Geruch nach Phenylisocyanat verschwunden war. Nach Beendigung der Reaction erhielt ich eine dicke, ölige Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer farblosen, glasähnlichen Masse erstarrte. Durch

[1] Annalen d. Chem. u. Pharm. 232.
[2] Annalen d. Chem. u. Pharm. 128.

Umkrystallisiren aus Alkohol wurde die reine Verbindung erhalten.

Die Darstellung geschieht am besten in möglichst kleinen Quantitäten, da bei grösseren Mengen leicht ein Gemisch von Acetyl-α-Diphenylsemicarbazid und Acetylphenylhydrazid erhalten wird. Ebenso ist auch zu erwähnen, dass bei allen Reactionen die Substanzen in absolut trockenem Zustande anzuwenden sind, da Phenylisocyanat und H_2O sich leicht zu Diphenylharnstoff umsetzen.

$$2\,CONC_6H_5 + H_2O = CO(NHC_6H_5)_2 + CO_2.$$

Man kann das Acetyl-α-Diphenylsemicarbazid auch durch mehrstündiges Erhitzen äquimolekularer Mengen im geschlossenen Rohr auf 180° erhalten. Das Reactionsproduct war ein Oel, welches zu einer glasähnlichen Masse erstarrte. Beim Lösen und Umkrystallisiren aus Alkohol wurden Nadeln erhalten, welche denselben Schmelzpunkt zeigten, wie die auf die vorige Art dargestellten; jedoch ist die Ausbeute bei diesem Verfahren bedeutend geringer.

Das Acetyl-α-Diphenylsemicarbazid

$$\begin{array}{l} C_6H_5N - NHC_2H_3O \\ \quad\;\;\, | \\ \quad\;\; CONHC_6H_5 \end{array}$$

bildet kleine weisse Nadeln, welche bei 175°—176° schmelzen. Dasselbe ist in Alkohol leicht löslich, ferner in heissem Benzol und heissem Chloroform, schwer löslich in Aether, unlöslich in Petroläther. Die Ausbeute ist sehr gut. Fehling'sche Lösung wird in der Kälte nicht, in der Wärme sofort unter Abscheidung von Cu_2O reducirt.

Die Stickstoffbestimmungen ergaben:

I. 0,1712 g der angewandten Substanz lieferten bei 19° und 766 mm Barometerstand 23,3 ccm N.

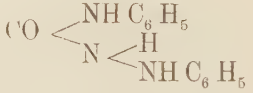
II. 0,1634 g der angewandten Substanz gaben bei 17° und 765 mm Barometerstand 22,2 ccm N.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
% N	15,61	15,74	15,87.

Mit dem Acetyl-α-Diphenylsemicarbazid stellte ich nun Versuche an, um zu einem Nitrosoderivate zu gelangen. Es wurde die alkoholische Lösung des Acetyl-α-Diphenylsemicarbazides mit einem Ueberschusse von rauchender Salzsäure und mit einer concentrirten wässerigen Lösung von $NaNO_2$ versetzt. Es fand aber keine Reaction statt. Es ist dieses auch ein Beweis, dass das gebildete Semicarbazid keinen basischen Charakter besitzt, da nach den Angaben von Heintz[1] über Bildung von Nitrosoverbindungen, sowie nach den Angaben von Fischer[2] über Bildung von Nitrosoharnstoffen der Eintritt der NO-Gruppe nicht nur abhängig, sondern proportional der Basicität der Imidosubstanz ist.

Es war von Wichtigkeit für die Constitution dieser Verbindung, festzustellen, ob dieselbe sich auch durch Acetylirung von Diphenylsemicarbazid bilde. Es ist leicht zu ersehen, dass aus dem gewöhnlichen Diphenylsemicarbazid, wie es aus Phenylhydrazin und Phenylisocyanat erhalten wird, durch Acetylirung eine mit obiger Verbindung isomere Substanz entstehen musste. Zur Darstellung der genannten Verbindung wurden berechnete Mengen von Phenylisocyanat und Phenylhydrazin[3], beide in ätherischer Lösung, langsam zusammengebracht. Es fand sofortige Reaction statt, und die Mischung erstarrte zu einem Brei von Krystallen. Diese wurden aus Alkohol umkrystallisirt. Das Diphenylsemicarbazid krystallisirt, so erhalten, in Nadeln, welche den Schmelzpunkt 170° zeigten.

Um nun in dieser Verbindung:



[1] Annal. d. Ch. u. Ph. 138, 300.
[2] Annal. d. Ch. u. Ph. 190, 149.
[3] Ber. 21 pag. 2464.

einen Acetylrest einzuführen, stellte ich zunächst Versuche mit Acetylchlorid an.

I. Versuch: Berechnete Mengen von Acetylchlorid und Diphenylsemicarbazid wurden gemischt und vorsichtig bis etwas über den Schmelzpunkt erwärmt. Das Reactionsproduct ergab ein Oel, welches sich in Alkohol löste. Durch Krystallisiren wurden kleine, weisse Nadeln erhalten.

II. Versuch: Diphenylsemicarbazid wurde vorsichtig geschmolzen und der geschmolzenen Masse die berechnete Menge Acetylchlorid zugesetzt und dann noch etwas weiter erwärmt. Es resultirte ein Oel, welches krystallinisch erstarrte und beim Umkrystallisiren aus Alkohol weisse Nadeln zeigte.

Die Stickstoffbestimmungen ergaben:

I. 0,1215 g der angewandten Substanz lieferten bei 17° und 759 mm Barometerstand 19,8 ccm N.

II. 0,132 g der angewandten Substanz lieferten bei 17,5° und 766 mm Barometerstand 20,4 ccm N.

Berechnet für Acetyldiphenylsemicarbazid 15,61% N.
„ „ Diphenylsemicarbazid 18,59% N.

Gefunden:

I. 18,88% N.
II. 18,04% N.

Beide Versuche ergaben nicht die gewünschten Resultate.

Sodann wurden Versuche angestellt, durch Essigsäureanhydrid den Acetylrest einzuführen, und zwar brachte ich zunächst die von Baumann zur Acetylirung empfohlene Methode in Anwendung. Baumann und seine Schüler[1] haben nämlich festgestellt, dass sowohl primäre als auch secundäre aromatische Amine, sowie auch Hydrazine leicht und vollständig acetylirt werden, wenn dieselben mit der $1^1/_2$- bis 2fachen theoretischen Menge

[1] Hinsberg, Ber. 23. 2962.

Essigsäureanhydrid und Wasser unter Eiskühlung geschüttelt und einige Stunden bei Seite gestellt werden. Zu diesem Zwecke wurde nun Diphenylsemicarbazid mit der entsprechenden Menge Essigsäureanhydrid versetzt und Wasser zugefügt. Die Mischung wurde häufiger umgeschüttelt und unter Eiskühlung mehrere Stunden kaltgestellt. Es fiel ein Pulver aus, welches aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Der Schmelzpunkt lag bei 156°.

Eine Stickstoffbestimmung ergab: 0,1293 g der angewandten Substanz lieferten bei 13° und 760 mm Druck 19,5 ccm Stickstoff.

Gefunden: . . . . . 17.81 % N:

es war also die gesuchte Verbindung nicht entstanden.

Es wurde nun weiter die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Diphenylsemicarbazid bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt. Diphenylsemicarbazid wurde mit Essigsäureanhydrid in grossem Ueberschuss, ungefähr bis zur Lösung, versetzt und die Mischung unter häufigem Umschütteln einen halben Tag bei Seite gestellt. Es schieden sich allmälig Krystalle, jedoch nur in geringer Menge, aus. Um die gebildete Verbindung vollständig abzuscheiden, wurde die Mischung mit H_2O versetzt und erwärmt, damit alles Essigsäureanhydrid in Essigsäure übergeführt wurde.

Bei dieser Operation schied sich der Körper nach dem Erkalten fast vollständig aus. Die Krystalle wurden abfiltrirt und, um die anhaftende Essigsäure zu entfernen, mit kohlensaurem Ammoniak und dann mit H_2O behandelt. Um dieselben vollständig rein zu erhalten, wurden die Krystalle aus Alkohol umkrystallisirt. Die Verbindung krystallisirt in schön weissen Nadeln, welche bei 183° schmelzen.

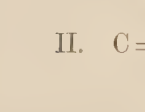
Die Stickstoffbestimmungen ergaben:

1. 0,1626 g der angewandten Substanz lieferten bei 8° und 765 mm Barometerstand 20,5 ccm N.

II. 0,1582 g der angewandten Substanz ergaben bei 6° und 768 mm Barometerstand 20,4 ccm N.

Berechnet: 15,61 % N. Gefunden: I. 15,33 % N.
II. 15,87 % N.

Es hatte sich demnach eine Acetylverbindung des Diphenylsemicarbazids gebildet. Für diese Verbindung sind auch zwei Formeln zulässig, nämlich:



Da beim Acetylphenylhydrazid durch weitere Acetylirung der Wasserstoff der Gruppe C_6H_5NH ersetzt wird, so liegt auch hier die Wahrscheinlichkeit vor, dass der Wasserstoff der Gruppe NHC_6H_5 ersetzt ist; es wäre also die zweite Formel die richtigere. Auf alle Fälle jedoch konnte eine so entstehende Verbindung nicht ein Derivat des Hydrazindiphenylharnstoffs sein. Wenn sich dieselbe daher als identisch mit dem durch Vereinigung von Phenylisocyanat mit Acetylphenhydrazid erhaltenen Producte erwiesen hätte, so war die von mir für dieses auf Seite 19 angegebene Formel jedenfalls unrichtig. Es lagen aber völlig verschiedene Verbindungen vor, da die eine derselben bei 176°, die andere bei 183° schmilzt.

Acetylphenylhydrazid und Phenylsenföl.

Um zu versuchen, ob durch Einwirkung von Phenylsenföl auf Acetylphenylhydrazid die Bildung eines Sulfosemicarbazides stattfände, wurden drei Gramm Acetylphenylhydrazid, dargestellt aus Essigsäureanhydrid und Phenylhydrazin, mit etwas mehr als der berechneten

Menge Phenylsenföl im geschlossenen Rohr auf 175°—180° 12—14 Stunden lang erhitzt. Das Reactionsproduct war ein klares Oel, welches beim Erkalten zu einer glasähnlichen, gelblich braunen Masse erstarrte. Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich Druck und war ein unangenehmer Geruch, wahrscheinlich nach Schwefelwasserstoff und Carbylamin, bemerkbar. Die Masse wurde in Alkohol gelöst und mehrmals umkrystallisirt.

Das

Acetyl-α-Diphenylsulfosemicarbazid

$$C_6H_5N-NHC_2H_3O$$
$$|$$
$$CSNHC_6H_5$$

bildet schwach gelblich weisse Nadeln, welche den Schmelzpunkt 131°—132° zeigen. Dasselbe ist in Chloroform leicht löslich, ebenso in Alkohol und warmem Eisessig, schwerer in Aether, unlöslich in Petroläther. Fehling'sche Lösung wirkt in der Kälte nicht ein. Ammoniakalische Silberlösung bewirkt in der Wärme sofortige Reduction. Verdünnte Natronlauge wirkt weder in der Kälte noch in der Wärme; es tritt keine Lösung ein, wohingegen beim Diphenylsulfosemicarbazid Natronlauge Lösung bewirkt, aus welcher dann dasselbe durch verdünnte Salzsäure abgeschieden wird. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0,1682 g der angewandten Substanz lieferten bei 17° und 766 mm Barometerstand 21,5 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N . . . . 14,74 %	14,94 %.

0,1721 g angewandter Substanz im geschlossenen Rohr mit rauchender Salpetersäure vier Stunden auf 170° erhitzt, lieferten nach völligem Entfernen der Salpetersäure 0,1458 $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
11,23 % S.	11,62 % S.

Alle weiteren Versuche, das Acetyl-α-Diphenylsulfosemicarbazid auf andere Weise darzustellen, blieben erfolglos. Auch das von A. Michaelis und Burmeister[1] bei der Einwirkung von Phenylsenföl auf Malonsäureesterphenylhydrazid angegebene Verfahren, die Componenten in alkoholischer Lösung zusammenzubringen und einige Zeit stehen zu lassen, führte zu einem negativen Resultate.

Um die Constitution der beschriebenen Verbindungen sicher festzustellen, wurde versucht, den vorhandenen Wasserstoff, welcher noch ersetzbar ist, gegen Alkyle auszutauschen. Es wurde in 50 Gramm Methylalkohol (mehrmals über Natrium destillirt) 1 g metallisches Natrium gelöst, in die Lösung 6 g Acetyl-α-Diphenylsemicarbazid gebracht, dann 6 Gramm Benzylchlorid zugesetzt und die ganze Mischung im geschlossenen Rohr 12 Stunden auf 100° im Wasserbade erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres ergab sich, dass im Wesentlichen Benzylmethylester gebildet war. Eine geringe Menge daneben gebildeter Krystalle, welche bei 132° schmolzen, reichte zur weiteren Untersuchung nicht aus. Auch ein zweiter Versuch verlief ebenso negativ.

Es wurden nun 6 g Acetyl-α-Diphenylsulfosemicarbazid in 130 g Xylol gelöst, in die Lösung 1 g Na eingetragen und die Mischung 4½ Stunden auf dem Oelbade bis zum Sieden des Xylols erwärmt, dann wurden 6 g Benzylchlorid zugesetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Eindampfen des Xylols blieb ein Oel zurück, welches, in Alkohol gelöst, geringe Mengen von Krystallen, die bei 130° schmolzen, gab. Das metallische Natrium war fast vollständig unverändert geblieben. Es gelang also nicht, die gewünschten Benzylderivate zu erhalten.

Formylphenylhydrazid und Phenylisocyanat.

Das Formylphenylhydrazid wurde nach der von F. Just[2] angegebenen Methode durch Erhitzen von 10 g

[1] Ber. XXIV, 1800a.

[2] Ber. 19, 1201 „Ueber die Umsetzung von Phenylhydrazin mit Säureamiden."

Phenylhydrazin mit der für ein Molekül berechneten Menge Formamid im Oelbade auf 130° dargestellt. Es trat lebhafte Ammoniakentwickelung ein nach folgendem Schema:

$$C_6H_5NHNH_2 + HCONH_2 = NH_3 + C_6H_5NHNHCOH;$$

dieselbe war jedoch in wenigen Minuten beendigt. Nach dem Erkalten erstarrte die Masse zu einem etwas röthlich gefärbten Krystallkuchen, welcher mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Die Krystalle zeigten den von Just angegebenen Schmelzpunkt von 145°.

Das Formylphenylhydrazid liefert beim Erhitzen mit Phenylisocyanat oder Phenylsenföl leicht Formyl-α-Diphenylsemicarbazid bezw. -sulfosemicarbazid.

Zur Ausführung wurde je ein Gramm Formylphenylhydrazid mit etwas mehr als der berechneten Menge Phenylisocyanat versetzt, vorsichtig bis zum Schmelzpunkt erwärmt und weiter erhitzt, bis der Geruch nach Phenylisocyanat verschwunden war. Nach Beendigung der Reaction hinterblieb eine dicke, ölige Flüssigkeit, welche beim Erkalten erstarrte. Die Masse wurde in Alkohol gelöst und durch Umkrystallisiren die reine Verbindung erhalten.

Das Formyl-α-Diphenylsemicarbazid

$$\begin{array}{l} C_6H_5NNHCOH \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; CONHC_6H_5 \end{array}$$

bildet kleine Nadeln, welche den Schmelzpunkt 171,5° bis 172° zeigen. Dasselbe ist in Alkohol leicht löslich, schwerer löslich in Aether, Benzol und Chloroform, unlöslich in verdünnten Säuren und Alkalien. Fehling'sche Lösung wird in der Kälte nicht reducirt, in der Wärme tritt sofort Reduction ein unter Abscheidung von Cu_2O. Bei der Darstellung ist darauf zu achten, dass Phenylisocyanat im Ueberschuss vorhanden ist, weil sonst leicht ein Gemisch von Formylphenylhydrazid und Formyl-α-Diphenylsemicarbazid ensteht.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0,0918 g der angewandten Substanz lieferten bei 10° und 774 mm Barometerstand 12,5 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
16,47 % N	16,61 % N.

Formylphenylhydrazid und Phenylsenföl.

Berechnete Mengen der betreffenden Substanzen wurden im geschlossenen Rohr 12 Stunden lang auf 180° erhitzt. Das Reactionsproduct war ein Oel, durchsetzt mit Krystallen, welche in Alkohol gelöst und umkrystallisirt wurden.

Das

Formyl-α-Diphenylsulfosemicarbazid

$$\begin{array}{l} C_6H_5N-NHCOH \\ \quad\quad\;| \\ \quad\quad CSNHC_6H_5 \end{array}$$

bildet kleine Nadeln, welche bei 128°—129° schmelzen. Dasselbe ist in Alkohol leicht löslich, etwas schwerer in Aether, kaum löslich in Petroläther.

Eine Stickstoffbestimmung ergab: 0,1203 g der angewandten Substanz lieferten bei 11° und 762 mm Barometerstand 16 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
15,50 % N	15,91 % N.

0,2045 g der angewandten Substanz gaben 0,1815 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
11,81 % S.	12,15 % S.

Butyrylphenylhydrazid und Phenylisocyanat.

Butyrylphenylhydrazid ist zuerst von A. Michaelis und Schmidt[1] aus Butyrylchlorid und Natriumphenylhydrazin dargestellt worden. Es wurden nun Versuche angestellt, um auf

[1] Annal. d. Ch. u. Ph. 252.

andere Weis zu diesem Körper zu gelangen. Zunächst versuchte ich, durch Einwirkung von Buttersäureäthylester $CH_3CH_2CH_2COOC_2H_5$ auf Phenylhydrazin zum Ziele zu gelangen.

Berechnete Mengen Phenylhydrazin und Buttersäureäthylester wurden mit Alkohol zusammen gebracht und auf dem Wasserbade vier Stunden lang erhitzt. Es sollte die Einwirkung nach der Gleichung erfolgen:

$$C_6H_5NHNH_2 + C_3H_7COOC_2H_5 =$$
$$C_6H_5NHNHC_3H_7CO = C_2H_5OH.$$

Es fand aber keine Reaction statt. Es wurden nun analog den Versuchen bei der Darstellung von Oxalylphenylhydrazid die Componenten direct zusammen gebracht und auf dem Paraffinbade eine halbe Stunde lang auf 130° erhitzt.

Es trat aber ebenfalls keine Reaction ein.

Nun wurden zwei Moleküle Phenylhydrazin in sehr stark verdünnter, ätherischer Lösung mit einem Moleküle Buttersäurechlorid allmählich zusammengebracht. Es bildete sich Butyrylphenylhydrazid und salzsaures Phenylhydrazin, welches erstere vom Aether aufgenommen wurde. Der Vorgang lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$2C_6H_5NHNH_2 + C_3H_7COCl =$$
$$C_6H_5NHNH_2HCl + C_6H_5NHNHC_3H_7CO.$$

Nach Entfernung des Aethers blieb ein Oel zurück, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrte. Dasselbe wurde abgepresst und durch Umkrystallisiren aus H_2O gereinigt.

Das

Butyrylphenylhydrazid

$C_6H_5NHNHCOC_3H_7$

bildet perlmutterähnliche Blättchen, welche bei 103—104° schmelzen. Dasselbe ist in Wasser, Aether und Alkohol leicht löslich. Fehling'sche Lösung wird in der Wärme sofort, in der Kälte nach einigem Stehen reducirt.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0,1581 g getrockneter Substanz lieferten bei 14° und 767 mm Barometerstand 21 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
15,73 % N.	15,78 % N.

Ich versuchte nun, durch Einwirkung von Butyrylphenylhydrazid auf Phenylisocyanat zum Butyryl-α-Diphenylsemicarbazid zu gelangen. Je 1 g Butyrylphenylhydrazid wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Phenylisocyanat zusammengebracht, im Reagenzglase vorsichtig bis etwas über den Schmelzpunkt erwärmt und zwar so lange, bis der Geruch nach Phenylisocyanat verschwunden war. Nach Beendigung der Reaction resultirte ein Oel, welches beim Erkalten zu einer glasähnlichen Masse erstarrte. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurde die reine Verbindung erhalten.

Das

Butyryl-α-Diphenylsemicarbazid

$$C_6H_5N-NHCOC_3H_7$$
$$|$$
$$CONHC_6H_5$$

bildet kleine Nadeln, welche sich in Alkohol leicht, in Aether schwer lösen. Fehling'sche Lösung wird in der Kälte nicht, in der Wärme unter Abscheidung von Cu_2O reducirt. Der Schmelzpunkt liegt bei 155°.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0,1783 g der angewandten Substanz ergaben bei 10° und 765 mm Druck 20,7 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
14,14 % N.	14 % N.

Butyrylphenylhydrazid und Phenylsenföl.

Zur Darstellung des Butyryl-α-Diphenylsulfosemicarbazides wurden vier Gramm Butyrylphenylhydrazid mit etwas mehr als der berechneten Menge Phenylsenföl zusammengebracht und im geschlossenen Rohr 13—15

Stunden lang auf 165° erhitzt. Das Reactionsproduct war ein dunkel gefärbtes Oel, welches beim Erkalten zu einer glasähnlichen Masse erstarrte. Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich geringer Druck und ein unangenehmer Geruch, wahrscheinlich nach H_2S oder auch Carbylamin, war bemerkbar. Beim Lösen und mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol ergaben sich lange Nadeln, die den Schmelzpunkt 117—118° zeigten.

Das

Butyryl-α-Diphenylsulfosemicarbazid

$$C_6H_5N-NHCOC_3H_7$$
$$|$$
$$CSNHC_6H_5$$

ist in Alkohol, Chloroform, Aceton leicht löslich, schwerer in Aether. Fehling'sche Lösung wird in der Kälte nicht, in der Wärme sofort reducirt. Ammoniakalische Silberlösung wird auch in der Wärme, nicht in der Kälte, unter Abscheidung von Schwefelsilber, zersetzt.

Die Stickstoffbestimmungen ergaben:

I. 0,2378 g der angewandten Substanz gaben bei 4° und 763 mm Druck 26,9 ccm N.

II. 0,256 g der angewandten Substanz lieferten bei 6° und 753 mm Druck 29,2 ccm N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	13,42 %	I. 13,76 % N.
		II. 13,95 % N.

0,3993 g der angewandten Substanz gaben bei der Oxydation mit Bromwasser und $BaCl_2$ = 0,3064 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
S	10,22 %	10,54 %.

Cinnamylphenylhydrazid und Phenylisocyanat.

Cinnamylphenylhydrazid wurde nach den Angaben von Knorr[1] dargestellt, indem zwanzig Gramm der reinen

[1] L. Knorr: „Ueber eine Umwandlung des Cinnamylphenylhydrazin". Bericht XX. 1108.

Zimmtsäure mit der berechneten Menge Phenylhydrazin einige Zeit auf 190° erhitzt wurden. Die Ausbeute war jedoch, wie auch schon von Knorr[1] angegeben wurde, nicht gut. Der Schmelzpunkt lag bei 183°.

Um das Cinnamyl-α-Diphenylsemicarbazid darzustellen, wurden drei Gramm Cinnamylphenylhydrazid mit Phenylisocyanat (letzteres etwas im Ueberschuss) 7 Stunden lang auf 165° im geschlossenen Rohre erhitzt. Das Reactionsproduct war ein mit Krystallen gemischtes Oel, welches sich in Alkohol sehr schwer löste und Krystalle lieferte.

Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurde die reine Verbindung erhalten.

Das

Cinnamyl-α-Diphenylsemicarbazid

$$\begin{array}{l} C_6H_5N - NH\,CO\,CH\,CH\,C_6H_5 \\ \quad\;\; | \\ \quad CO\,NH\,C_6H_5 \end{array}$$

bildet kleine, nadelförmige Krystalle, welche bei 218° bis 219° schmelzen. Dasselbe ist in Alkohol löslich, sehr schwer löslich in Chloroform, unlöslich in Petroläther, in Alkalien und in Säuren.

0,0813 g der angewandten Substanz ergaben 0,221 CO_2 und 0,0399 H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	73,95 %	74,13 %
H	5,32 %	5,45 %.

Versuche
zur Darstellung des Weinsäuretriphenylsemicarbazides resp. Weinsäuretriphenylsulfosemicarbazides.

Weinsäurediphenylhydrazid wurde nach den Angaben von Bülow[2] dargestellt. Fünfzehn Gramm Weinsäure

[1] Berichte XX. 1108.

[2] Annalen d. Chem. u. Pharm. 236.

wurden mit 22 g Phenylhydrazin gemischt und im Oelbade anfangs auf 120°, später allmählich bis auf 140° erhitzt. Da nach einiger Zeit kein Wasser mehr entwich, so war die Reaction als beendigt anzusehen. Die Schmelze wurde zunächst mit verdünnter Essigsäure behandelt, um überschüssiges Phenylhydrazin zu entfernen, darauf mit kohlensaurem Ammoniak, um den Ueberschuss an Weinsäure und Essigsäure zu beseitigen und das zurückbleibende Weinsäurediphenylhydrazid mehrmals aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Die reine Verbindung gab silberglänzende Blättchen, welche bei 226° schmolzen.

Mit dieser Verbindung wurden nun Versuche angestellt. Um das Weinsäuretriphenylsemicarbazid zu erhalten, erwärmte ich berechnete Mengen des Weinsäurediphenylhydrazid und Phenylisocyanat vorsichtig zum Schmelzen. Entgegen den analogen Versuchen konnte jedoch die gewünschte Verbindung nicht erhalten werden, es trat vielmehr eine Zersetzung der angewandten Agentien ein.

Ein gleiches, negatives Resultat wurde bei dem Versuche erhalten, das Weinsäuretriphenylsemicarbazid dadurch herzustellen, dass berechnete Mengen des Hydrazids mit Phenylisocyanat längere Zeit im geschlossenen Rohr auf verschiedene Temperaturen erhitzt wurden: auch bei den verschiedensten Temperaturen von 200—170° abwärts konnten nur Zersetzungsproducte erhalten werden.

Zur Darstellung des Weinsäuretriphenylsulfosemicarbazides erhitzte ich berechnete Mengen von Weinsäurediphenylhydrazid und Phenylsenföl längere Zeit hindurch im geschlossenen Rohr und ebenfalls bei verschiedenen Temperaturen; es traten jedoch unter Verkohlung Zersetzungsproducte auf, so dass man wohl annehmen kann, dass das Weinsäurediphenylhydrazid unter der Einwirkung von Phenylisocyanat und Phenylsenföl sich vorher, bevor die Vereinigung zu einem Semicarbazid eintreten kann, zersetzt.

Die Zersetzung dieses Hydrazides beim Schmelzen ist auch schon von Fischer und Passmore[1] erwähnt worden.

Versuche zur Darstellung von Aepfelsäuretriphenylsemicarbazid und Aepfelsäuretriphenylsulfosemicarbazid.

Die Versuche wurden mit berechneten Mengen Aepfelsäurediphenylhydrazid und Phenylisocyanat resp. Phenylsenföl im geschlossenen Rohre bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt, wie im vorigen Abschnitt bei Weinsäurediphenylhydrazid beschrieben wurde. Das Aepfelsäurediphenylhydrazid bildet weisse Krystalle, welche sich analog dem Weinsäurediphenylhydrazid beim Schmelzen sehr leicht zersetzen.

Auf diese leichte Zersetzbarkeit ist es dann auch wohl zurückzuführen, dass die von mir angestellten Versuche misslangen.

Es konnten ebenfalls nur Zersetzungsproducte und nicht die gewünschten Semicarbazide resp. Sulfosemicarbazide erhalten werden.

Oxalylphenylhydrazid und Phenylisocyanat resp. Phenylsenföl.

Das Oxalylphenylhydrazid stellte ich nach den Angaben von Fischer[2] dar. Fünfzehn Gramm Oxaläther wurden mit 22 g Phenylhydrazin gemischt und langsam im Oelbade auf 100—110° erhitzt, worauf ein lebhaftes Aufkochen der Flüssigkeit eintrat. Die Reaction verlief nach folgender Gleichung:

[1] Ber. 22. 2734.

[2] Annalen d. Chem. u. Pharm. 190.

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + 2\,C_6H_5NHNH_2 = \begin{matrix} CONHNHC_6H_5 \\ | \\ CONHNHC_6H_5 \end{matrix} + 2\,C_2H_5OH.$$

Nach dem Entweichen des Alkohols erstarrte die Lösung zu einer schwach gelb gefärbten Krystallmasse, welche mehrmals aus kochendem Alkohol umkrystallisirt wurde. Der Schmelzpunkt lag bei 276—277°.

Mit dem Oxalylphenylhydrazid wurden nun durch Einwirkung von Phenylisocyanat Versuche angestellt, um zum Oxalyldiphenylsemicarbazid zu gelangen. Zwei Gramm Oxalylphenylhydrazid wurden mit Phenylisocyanat im Ueberschuss gemischt und längere Zeit im geschlossenen Rohre erhitzt. Beim Erkalten wurde eine ölige Flüssigkeit erhalten, welche sich in Alkohol schwer löste und allmählich Krystalle lieferte.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0,1235 g der angewandten Substanz lieferten bei 17° und 766 mm Barometerstand 20,1 ccm N.

Gefunden: 19,05 % N.

Berechnet: a) für Oxalylphenylhydrazin 20.74 % N.

b) für Oxalylphenylsemicarbazid 17,99 % N.

Es lag daher die gewünschte Verbindung nicht im reinen Zustande vor, wahrscheinlich ist ein Gemisch der unter a und b angeführten beiden Verbindungen entstanden.

Ebenso war das Oxalylphenylhydrazid nicht reactionsfähig für Phenylsenföl. Alle Versuche, das Oxalyltriphenylsulfosemicarbazid darzustellen, führten zu einem negativen Resultate.

Phenylacetylphenylhydrazid und Phenylisocyanat.

Das β-Phenylacetylphenylhydrazid wurde bei Versuchen erhalten, die ich anstellte, um durch Einwirkung von Phenylacetylchlorid auf Natriumphenylhydrazin das α-Phenylacetylphenylhydrazin

$$C_6H_5N(COCH_2C_6H_5)NH_2$$

zu erhalten in ähnlicher Weise, wie aus Benzoylchlorid

und Natriumphenylhydrazin[1] das α-Benzoylphenylhydrazin dargestellt wurde. Das Natriumphenylhydrazin wurde nach dem von A. Michaelis angegebenen Verfahren unter Anwendung von 70 g Phenylhydrazin und 8 g metallischem Natrium hergestellt. Dasselbe wurde, unter Benzol möglichst fein gepulvert, in einen Rundkolben gebracht und so viel Benzol zugesetzt, dass die Gesammtmenge $1^1/_2$ Liter betrug. Die berechnete Menge von Phenylessigsäurechlorid, annähernd 50 g, wurde mit 50 g Benzol verdünnt. Der Kolben mit Natriumphenylhydrazin und Benzol wurde sorgfältig mit Eiswasser gekühlt und das verdünnte Phenylessigsäurechlorid in Portionen von 1—$1^1/_2$ g unter beständigem Umschütteln zugefügt. Von Zeit zu Zeit wurde der Kolben aus dem Eiswasser herausgenommen, damit das Benzol nicht vollständig erstarrte. Beim Wiederaufthauen des Benzols wurde abermals eine kleine Menge Phenylessigsäurechlorid zugesetzt. Sobald dasselbe völlig hinzugefügt war und nur noch ein schwacher Geruch von letzterem constatirt werden konnte, wurde der Kolben sofort dicht verschlossen, umgeschüttelt und einen halben Tag bei Seite gestellt. Bei diesen Operationen scheidet sich neben Chlornatrium eine bedeutende Menge von β-Monophenylacetylphenylhydrazid aus. Das Benzol wurde möglichst vollständig abdestillirt und der gelblich-weisse Rückstand mit über Chlorcalcium getrocknetem Aether wiederholt extrahirt. Es blieb ein weisses Pulver zurück, welches darauf mehrmals mit heissem Alkohol ausgezogen wurde. Nach einigem Stehen krystallisirten aus der alkoholischen Lösung schön weisse Nadeln, welche, mehrmals aus heissem Alkohol umkrystallisirt, bei 173—174° schmolzen.

Der Schmelzpunkt des β-Monophenylacetylphenylhydrazid liegt nach Giovanni[2] bei 175—176°, während

[1] Annalen d. Chem. 252. Michaelis und Schmidt. „Ueber die Einwirkung von Säurechloriden auf Natriumphenylhydrazin."

[2] Ber. 1890. Refer. 336.

Fischer und Bülow[1] als Schmelzpunkt 168° angeben. Die verschiedenen Angaben werden in den verschiedenen Darstellungsweisen zu suchen sein.

Stickstoffbestimmung: 0,196 g der angewandten Substanz ergaben bei 11° und 760 mm Barometerstand 21 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N 12,39%	. . . . . 12,77%.

Der ätherische, röthlich gefärbte Auszug wurde nun einige Tage bei Seite gestellt, um festzustellen, ob etwa neben dem oben erwähnten β-Monophenylacetylphenylhydrazid auch die α-Verbindung entstanden wäre, analog den Versuchen von A. Michaelis[2] und Schmidt. Die in dem Aether enthaltene β-Verbindung krystallisirte aus. Der Aether wurde sodann auf 400—500 ccm abdestillirt und ein Strom gut getrockneter, salzsäurefreier Kohlensäure während sechs bis acht Stunden durchgeleitet, um etwa vorhandenes Phenylhydrazin als phenylcarbazinsaures Phenylhydrazin auszufällen.

Nach dem Einleiten wurde der Kolben geschlossen, einen Tag bei Seite gestellt, der abgeschiedene Niederschlag abfiltrirt und der Aether durch Destillation entfernt. Der Rückstand, ein braunes, dickes Oel, wurde auf dem Wasserbade erwärmt, um die letzten Spuren von Aether und Benzol zu entfernen. Um hieraus nun die freie Base zu erhalten, wurde ein Theil des Oeles mit der zweifachen Menge Wasser angerieben und mit Salzsäure versetzt, um die etwa vorhandene Base in salzsaures Salz überzuführen.

Ein anderer Theil wurde mit der zweifachen Menge Wasser und mit Schwefelsäure zusammen gebracht. In beiden Fällen trat keine Lösung des Oeles ein, und die Filtrate zeigten beim Eindampfen minimale Rückstände.

---

[1] Annalen d. Chem. u. Pharm. 136.

[2] Annal. d. Chem. 252. Michaelis und Schmidt. „Ueber die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Natriumphenylhydrazin."

Ein anderer Theil des Oeles wurde in Alkohol gelöst und mit Salzsäure behandelt, wodurch beim Eindampfen ein fester Rückstand resultirte. Derselbe wurde dann mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, ergab aber kein einheitliches Salz.

Eine Chlorbestimmung ergab eine Differenz von 10 %. Spätere Versuche ergaben nach mehrmaligem Umkrystallisiren gelbliche Krystalle, aber in so minimaler Menge, dass dieselben zu einer Analyse nicht ausreichten.

Mit dem oben erwähnten β-Monophenylacetylphenylhydrazid wurden dann Versuche angestellt, um die letztere Verbindung in Phenylacetyl-α-Diphenylsemicarbazid überzuführen. Die Verbindung wurde im Reagenzglase bis zum beginnenden Schmelzen erwärmt, darauf ein geringer Ueberschuss von Phenylisocyanat zugesetzt und weiter erwärmt, bis der Geruch nach Phenylisocyanat verschwunden war. Nach Beendigung der Reaction wurde eine dicke, ölige, farblose Flüssigkeit erhalten, welche beim Erkalten zu einer glasähnlichen, durchsichtigen Masse erstarrte.

Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurde die reine Verbindung erhalten.

Das **Phenylacetyl-α-Diphenylsemicarbazid**

$$C_6H_5N(CONHC_6H_5)—NHC_6H_5CH_2CO$$

bildet weisse, büschelförmige Nadeln, welche sich in Alkohol und Eisessig leicht lösen, schwerer in heissem Benzol, sehr schwer in heissem Aether, garnicht in Petroläther und Wasser. Der Schmelzpunkt liegt bei 144°.

Die Ausbeute ist gut.

Beim Erhitzen des Phenylacetylphenylhydrazids mit Phenylisocyanat (letzteres im Ueberschuss, im geschlossenen Rohr sechs Stunden lang auf 165°) resultirte ein Oel,

welches beim Lösen und Krystallisiren aus Alkohol Nadeln ergab, welche denselben Schmelzpunkt, wie die auf die vorige Art und Weise dargestellten zeigten. Die Ausbeute war jedoch bedeutend geringer.

Eine Analyse ergab: 0,106 g der angewandten Substanz lieferten 0,2831 CO_2 und 0,054 H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	73,04 %	72,84 %.
H	5,50 %	5,65 %.

Phenylacetylphenylhydrazid und Phenylsenföl.

Zur Darstellung des Phenylacetyl-α-Diphenylsulfosemicarbazides wurden berechnete Mengen von Phenylacetylphenylhydrazid mit Phenylsenföl (letzteres etwas im Ueberschuss) neun Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 165° erhitzt. Das Reactionsproduct war ein klares, braunes Oel, welches sich in Alkohol klar löste. Durch mehrmaliges Krystallisiren aus Alkohol wurden gelblichweisse Nadeln erhalten, welche den Schmelzpunkt 125° bis 126° zeigten.

Das

Phenylacetyl-α-Diphenylsulfosemicarbazid

$$\begin{array}{l} C_6H_5N - NH\,C_6H_5CH_2CO \\ \;\;\;\;\;\;\;\;| \\ \;\;\;\;\;\;CS\,NH\,C_6H_5 \end{array}$$

ist in Alkohol leicht löslich, etwas schwerer in Benzol und Chloroform, schwer in Aether, unlöslich dagegen in Petroläther.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0,2078 g der angewandten Substanz lieferten bei 23° und 760 mm Barometerstand 21,8 ccm N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	11,64 %	11,83 %.

0,245 g Substanz, im geschlossenen Rohr 4 Stunden mit Brom und Wasser auf 170° erhitzt, lieferten 0,1645 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S . . . . . 8,87 %	. . . . . 9,22 %.

Nur durch Erhitzen im geschlossenen Rohr ist es gelungen, das Phenylacetyl-α-Diphenylsulfosemicarbazid darzustellen; alle anderen Versuche führten nicht zum Ziele. Auch das von Michaelis[1] und Burmeister bei der Einwirkung von Phenylsenföl auf Malonsäureesterphenylhydrazid angegebene Verfahren, die Componenten in alkoholischer Lösung zusammenzubringen und einige Zeit stehen zu lassen, führte zu einem negativen Resultate.

Monobenzoylphenylhydrazid und Phenylisocyanat.

β-Monobenzoylphenylhydrazid wurde nach den Angaben von Fischer[2] aus Benzoylchlorid und Phenylhydrazin dargestellt. Zwanzig Gramm Phenylhydrazin wurden mit 120 g Aether gemischt und zu der in einer Kältemischung befindlichen Phenylhydrazinlösung allmählich 10 g Benzoylchlorid, ebenfalls mit etwas Aether verdünnt, zugefügt. Die Kältemischung, sowie das langsame Zufügen des Benzoylchlorids hatten den Zweck, die Bildung von Dibenzoylphenylhydrazid zu verhindern. Das Benzoylphenylhydrazid schied sich neben salzsaurem Phenylhydrazin als feine, weisse Krystallmasse aus. Nach dem Abdestilliren des Aethers wurde das salzsaure Phenylhydrazin durch Auskochen mit Wasser entfernt und das zurückbleibende Benzoylphenylhydrazid aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Es bildete feine Prismen, welche bei 168° schmolzen und Fehling'sche Lösung nach einigem Stehen schon in der Kälte reducirten.

Stickstoffbestimmung:

0,2196 g der angewandten Substanz ergaben bei 8° und 770 mm Barometerstand 23,6 ccm Stickstoff.

---

[1] Ber. 24. 1800 a.

[2] Annalen 190. 125.

	Berechnet:	Gefunden:
N . . .	13,21 %	13,15 %.

Dibenzoylphenylhydrazid hatte sich als Nebenproduct nicht gebildet.

Es wurde nun versucht, durch Einwirkung von Phenylisocyanat auf das β-Monobenzoylphenylhydrazid zum Benzoyldiphenylsemicarbazid zu gelangen. Mit dem α-Benzoylphenylhydrazin, das als Base derartige Verbindungen sehr leicht giebt, ist schon von Michaelis[1] und Schmidt durch Einwirkung des salzsauren Salzes der α-Base auf cyansaures Kali ein Benzoylphenylsemicarbazid dargestellt. β-Monobenzoylphenylhydrazid wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Phenylisocyanat gemischt und vorsichtig auf Schmelztemperatur so lange erwärmt, bis der Geruch nach Phenylisocyanat verschwunden war. Nach Beendigung der Reaction ergab sich ein Oel, welches nach dem Erkalten zu einer gelblichen, glasähnlichen Masse erstarrte. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurde die reine Verbindung erhalten.

Das

Benzoyl-α-Diphenylsemicarbazid

$$\begin{array}{l} C_6H_5N - NH\,C_6H_5CO \\ \quad\;| \\ \quad CO\,NH\,C_6H_5 \end{array}$$

bildet feine Nadeln, die bei 156° schmelzen. Dasselbe ist in Alkohol, Chloroform und Aceton leicht löslich, etwas schwerer in Aether und Eisessig, fast unlöslich in Petroläther, Wasser und verdünnter Salpetersäure.

Fehling'sche Lösung wird in der Kälte, selbst nach längerem Stehen, nicht reducirt; in der Wärme sofort unter Abscheidung von Cu_2O.

[1] Annalen d. Chem. u. Pharm. 252.

Stickstoffbestimmung:

0,1734 g der getrockneten Substanz gaben bei 8° und 770 mm Barometerstand 18,3 ccm N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	12,69 %	12,91 %.

0,187 g der angewandten Substanz gaben 0,4979 CO_2 und 0,0893 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	72,51 %	72,62 %.
H	5,13 %	5,31 %.

Benzylacetylphenylhydrazid und Phenylisocyanat.

Das Benzylphenylhydrazin wurde zuerst von O. Antrik[1] aus Nitrosobenzanilin, jedoch in unreinem Zustande erhalten. Diese Methode wurde durch eine weit bessere ersetzt, als A. Michaelis[2] im Jahre 1888 das Natriumphenylhydrazin entdeckte, indem er auf dieses Benzylchlorid einwirken liess; nach dieser Methode ist es gelungen, das Benzylphenylhydrazin rein zu erhalten. Das aus 60 g Phenylhydrazin und 7 g metallischem Natrium erhaltene Natriumphenylhydrazin wurde unter Benzol fein gepulvert und in einen Kolben, welcher 200 g Benzol enthielt, gebracht. Der Kolben war mit Rückflusskühler versehen; durch diesen wurden nun 45 g Benzylchlorid, verdünnt mit 45 g Benzol, allmählich zugefügt.

Die Mischung wurde einige Stunden sich selbst überlassen und schliesslich zur Beendigung der Reaction auf dem Wasserbade erwärmt, bis das ausgeschiedene Chlornatrium vollständig weiss geworden war. Letzteres wurde durch Behandeln mit destillirtem Wasser beseitigt, dann die Benzollösung mit der doppelten bis dreifachen

[1] Annalen d. Chem. 227. 360.

[2] Annalen d. Chem. 252.

Menge Wasser versetzt und allmählich concentrirte Salzsäure zugesetzt, um die Hydrochlorate des Benzylphenylhydrazin, des etwa unveränderten Phenylhydrazin und des gebildeten Anilin in Wasser zu lösen. Die vom Benzol getrennte wässerige Flüssigkeit wurde eingedampft, bis sich in der Wärme salzsaures α-Benzylphenylhydrazin in langen Nadeln ausschied; die Nebenproducte blieben in Lösung. Zur Gewinnung der freien Base wurde das Salz in wässeriger Lösung erwärmt, mit Na OH versetzt und die Lösung mit Aether extrahirt. Nach dem Entfernen des Aethers hinterblieb ein rothbraunes Oel, welches in der Kälte erstarrte. Einen Theil der Base löste ich nun wieder in Aether, um das Verhalten derselben gegen Phenylisocyanat festzustellen, und fügte unter fortwährendem Umschütteln die berechnete Menge Phenylisocyanat hinzu. Nach sehr kurzer Zeit, — namentlich bei schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade, — trübte sich die Flüssigkeit und es schied sich der Harnstoff als feines Krystallmehl aus. Die Flüssigkeit wurde abfiltrirt und der Harnstoff aus absolutem Alkohol umkrystallisirt.

Das

Benzyldiphenylsemicarbazid

$$C_6H_5N(C_6H_5CH_2)N—H$$
$$|$$
$$CO\,NH\,C_6H_5$$

bildet feine, weisse Nadeln, welche bei 162 ^{0} schmelzen. Dasselbe ist in Alkohol, Aceton und Eisessig leicht löslich, schwerer in Chloroform und Aether, unlöslich in Petroläther. Fehling'sche Lösung wirkt weder in der Kälte noch in der Wärme.

Stickstoffbestimmung:

0,1995 g der angewandten Substanz gaben bei 15 ^{0} und 752 mm Druck 22,6 ccm Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden:
N	13,23 %	13,13 %.

Der Rest der Base wurde in etwas Alkohol gelöst und mit Essigsäureanhydrid erwärmt, um die Acetylverbindung zu erhalten.

Nach dem Erkalten schied sich dieselbe in krystallinischen Schuppen, welche nach dem Umkrystallisiren den von Philips[1] angegebenen Schmelzpunkt von 121° zeigten, aus.

Stickstoffbestimmung:

0,3225 g der angewandten Substanz gaben bei 14° und 754 mm Druck 33,6 ccm Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden:
N	11,66 %	12,16 %.

Mit dieser Verbindung wurden durch Einwirkung von Phenylisocyanat Versuche angestellt, um zu dem Benzylacetyldiphenylsemicarbazid zu gelangen. Zwei Gramm Acetylbenzylphenylhydrazid wurden mit der berechneten Menge Phenylisocyanat gemischt, ganz vorsichtig bis etwas über den Schmelzpunkt erwärmt und zwar so lange, bis der Geruch nach Phenylisocyanat verschwunden war. Nach Beendigung der Reaction ergab sich ein farbloses Oel, welches sich in Alkohol klar löste und nach kurzer Zeit Krystalle lieferte. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol wurde die reine Verbindung erhalten.

Das

Acetylbenzyldiphenylsemicarbazid

$$C_6H_5N(C_6H_5CH_2)\underset{\displaystyle CONHC_6H_5}{\underset{|}{N}}C_2H_3O$$

bildet kleine Nadeln, welche bei 145° schmelzen. Dasselbe ist in Alkohol, Aceton, heissem Benzol, heissem Eisessig und Chloroform leicht löslich, schwerer in kaltem Benzol,

[1] Annalen d. Chem. 252.

kaltem Eisessig und Aether. Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung wirken weder in der Kälte noch in der Wärme.

Die Stickstoffbestimmungen gaben folgende Zahlen:

I. 0,2262 g der angewandten Substanz lieferten bei 13° und 750 mm Druck 23,3 ccm N.

II. 0,1798 g der angewandten Substanz lieferten bei 13° und 765 mm Druck 18 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
11,70% N.	I. 12,01% N,
	II. 11,85% N.

II.

Einwirkung des Phenylsenföls auf Hydrazone.

Diese Versuchsreihen wurden, wie schon oben angegeben, angestellt, um festzustellen, ob sich solche Verbindungen erhalten liessen, die sicher als Derivate eines Hydrazin-Diphenylharnstoffs bez. Sulfoharnstoffs angesehen werden können.

Benzylidenphenylhydrazon und Phenylsenföl.

Benzylidenphenylhydrazin wurde nach den Angaben von Fischer[1] dargestellt. 10 Gramm Phenylhydrazin wurden in 20 Gramm Alkohol gelöst und dann allmählich 10 Gramm Bittermandelöl zugefügt. Die Mischung wurde sofort trübe und erstarrte zu einem dicken Brei von Benzylidenhydrazon. Die Krystallmasse wurde abfiltrirt und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt lag bei 152°.

Mit dieser Verbindung wurden Versuche angestellt, um durch Einwirkung von Phenylsenföl zum Benzylidenhydrazonphenylsulfosemicarbazid zu gelangen. Zunächst

[1] Annalen d. Chem. u. Pharm. 190.

wurden 4 Gramm Benzylidenphenylhydrazon in Alkohol gelöst, mit der berechneten Menge Phenylsenföl versetzt und einige Zeit gekocht. Es fand keine Reaction statt.

Darauf wurden berechnete Mengen Benzylidenphenylhydrazon mit Phenylsenföl im geschlossenen Rohr 12—14 Stunden lang auf 175°—180° erhitzt. Das Reactionsproduct war ein vollständig klares Oel von hellgelber bis hellbrauner Farbe, welches in absolutem Alkohol gelöst wurde und Krystalle lieferte. Nach häufigem Umkrystallisiren wurden schwach gebliche Nadeln erhalten, welche bei 182° schmolzen.

Das

Benzylidenhydrazonphenylsulfosemicarbazid

$$C_6H_5N-N=CHC_6H_5$$
$$|$$
$$CSNHC_6H_5$$

ist in Aceton und Alkohol leicht löslich, etwas schwerer in in Eisessig und Benzol. Fehling'sche Lösung wirkt in der Kälte nicht reducirend; in der Wärme bezw. nach lebhaftem Kochen tritt Reduction ein. Ammoniakalische Silberlösung ist in der Kälte ohne Wirkung, in der Wärme erfolgt Bildung von Ag_2S. Die Verbindung ist unlöslich in concentrirter Salzsäure, ebenso in verdünnter Natronlauge.

Eine Stickstoffbestimmung ergab: 0,1292 g der angewandten Substanz lieferten bei 12° und 762 mm Barometerstand 13,5 ccm Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden:
N	12,69 %	12,44 %.

0,2279 g der angewandten Substanz lieferten bei der Oxydation mit Brom und Wasser und Fällen der gebildeten Schwefelsäure mit $BaCl_2$ 0,164 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
S	9,67 %	9,88 %.

Acetonphenylhydrazon und Phenylsenföl.

Das Acetonphenylhydrazon stellte ich nach den Angaben von Reissenegger[1] dar. 20 g Phenylhydrazin wurden allmählich mit Aceton im Ueberschuss versetzt. Die Flüssigkeit trübte sich sofort, und es bildete sich in der Kälte ein Oel unter Austritt von H_2O, welches Fehling'sche Lösung nicht mehr reducirte. Zur Isolirung desselben wurde das überschüssige Aceton grösstentheils auf dem Wasserbade verdampft, das Oel mit Wasser geschüttelt und die Base mit Aether extrahirt. Nach Entfernung des letzteren wurde der Rückstand mit kohlensaurem Kali getrocknet und im Vacuum destillirt. Die Verbindung geht zum grössten Theile bei 165° und 91 mm Druck über. Etwa anhaftende Spuren von Ammoniak entfernt man durch Trocknen über H_2SO_4. In der Kälte erstarrte das Acetonphenylhydrazon zu Krystallen.

Es wurde nun untersucht, ob sich diese Verbindung mit Phenylsenföl vereinigen lasse. Zunächst erwärmte ich zu diesem Zweck berechnete Mengen Acetonphenylhydrazon im Reagensglase vorsichtig mit Phenylsenföl; es trat Reaction ein, und es entwich ein Gas, welches, angezündet, mit bläulicher Flamme und gelbem Saume brannte. Der Geruch des Gases war unangenehm stechend und erinnerte an Cyan resp. Cyanverbindungen.

Der Rückstand wurde fractionirt; es ging ein rothbraunes Oel bei 170°—185° über, sodann ein etwas mehr gelbliches von 185°—190°. Der grösste Theil blieb als harzige Masse zurück. Die Destillationsproducte zeigten einen unangenehmen Geruch nach Carbylamin, jedoch musste wegen der geringen Mengen davon abgesehen werden, dieselben genauer zu untersuchen.

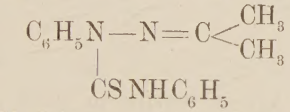
Ich erhitzte sodann berechnete Mengen Phenylsenföl und Acetonphenylhydrazon im geschlossenen Rohre 20—24 Stunden lang im Wasserbade auf 100°. Die anfangs hell-

[1] Ber. 16, p. 662.

gelbe bis hellbraune Farbe der Flüssigkeit ging in eine dunkelbraune über. Das Reactionsproduct bildet eine ölige Flüssigkeit, welche, in absolutem Alkohol gelöst, Krystalle lieferte, die mehrmals aus ziemlich viel des genannten Lösungsmittels umkrystallisirt wurden.

Das

Acetonphenylhydrazonphenylsulfosemicarbazid



bildet weisse Nadeln, welche bei 160° schmelzen. Dasselbe ist in Alkohol, Aether, Aceton, Benzol und Eisessig leicht löslich. Fehling'sche Lösung wirkt weder in der Kälte noch in der Wärme ein. Ammoniakalische Silberlösung ist in der Kälte ebenfalls ohne Wirkung, in der Wärme findet Abscheidung von Ag_2S statt. Verdünnte Natronlauge wirkt nicht ein, von concentrirter Salzsäure wird die Verbindung sehr leicht gelöst; sie wird auf Zusatz von wenig Wasser nicht, auf Zusatz von viel Wasser allmählich, auf Zusatz von Alkali sofort völlig ausgeschieden, ist also, wie das Acetonphenylhydrazin, eine schwache Base.

Eine Stickstoffbestimmung ergab: 0,1669 g der angewandten Substanz lieferten bei 19° und 759 mm Barometerstand 21,2 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
N 14,84%	14,60%.

I. 0,4064 g angewandter Substanz lieferten bei der Oxydation mit Brom und Wasser und Fällen mit $BaCl_2$ 0,331 $BaSO_4$.

II. 0,2654 g der angewandten Substanz gaben ebenso behandelt 0,2206 $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
11,31%.	I. 11.19% S,
	II. 11,42% S.

Vorliegende Arbeit wurde in dem chemischen Laboratorium der Landes-Universität Rostock ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Michaelis, auf dessen Veranlassung ich die Arbeit unternahm, für die mir in liebenswürdigster Weise erwiesene Unterstützung meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Rostock, im December 1893.